DOI:10.11931/guihaia.gxzw201905002

资源冷杉与元宝山冷杉针叶精油成分的比较

段云博，朱晓珍，胡兴华*，邓涛，黄仕训

（广西喀斯特植物保育与恢复生态学重点实验室，广西壮族自治区中国科学院广西植物研究所，广西 桂林 541006)

摘 要： 比较极小种群野生植物资源冷杉（*Abies ziyuanensis*）和元宝山冷杉（*A. yuanbaoshanensis*）针叶精油化学组成成分，以期为开发利用两种冷杉针叶精油提供理论依据。本文利用水蒸气蒸馏法提取资源冷杉和元宝山冷杉针叶精油，采用 GC-MS 分析确定其精油化学物质成分，并基于峰面积归一化法计算各组分相对含量。结果表明资源冷杉和元宝山冷杉针叶精油中分别鉴定出化学物质 21 种和 22 种，其中 15 种为两种冷杉共有成分；烯烃类物质是资源冷杉和元宝山冷杉针叶精油中含量最高的组分，占比分别为 95.94% 和 95.02%。两种冷杉共有成分中 β-蒎烯、1-石竹烯、莰烯、a-石竹烯和异松油烯具有较高开发利用价值；而非共有成分方面，资源冷杉中 a-松油醇和 a-蒎烯以及元宝山冷杉中 a-依兰油烯和叶醇均具有较大开发利用价值。

关键词： 资源冷杉，元宝山冷杉，针叶精油，GC-MS

中图分类号： S791.149　　**文献标识码：** A

Comparison of essential oil components of needles between *Abies ziyuanensis* and *Abies yuanbaoshanensis*

DUAN Yunbo, ZHU Xiaozhen, HU Xinghua*, DENG Tao, HUANG Shixun

(*Guangxi Key Laboratory of Plant Conservation and Restoration Ecology in Karst Terrain, Guangxi Institute of Botany, Guangxi Zhuang Autonomous Region and the Chinese Academy of Sciences*, Guilin 541006, Guangxi, China)

Abstract: The chemical constituents of essential oil of needles from *Abies. ziyuanensis* and *A. yuanbaoshanensis* were compared to provide a theoretical basis for the development and utilization of this two firs. Essential oil of needles were extracted by steam distillation, and were determined by GC-MS analysis. The relative content of each component was calculated based on the peak area normalization method. The results show that 21 and 22 kinds of chemical substances were identified in the essential oil of needles from *A. ziyuanensis* and *A. yuanbaoshanensis*, respectively. Among which 15 kinds chemical substances were the common components of this two firs; The Olefinic substances were the highest content in essential oil of needles from both *A. ziyuanensis* and *A. yuanbaoshanensis*, the proportion were 95.94 % and 95.02 %, respectively. Among the common components of two firs, β-Pinene, l-Caryophyllene, Camphene, a-Caryophyllene and Terpinolene have high development and utilization value; in terms of non-common components, a-Terpineol and a-Pinene in *A. ziyuanensis* both a-Muurolene and Leaf alcohol in *A. yuanbaoshanensis* had great development and utilization value.

Key words: *A. ziyuanensis*, *A. yuanbaoshanensis*, essential oils of needles, GC-MS

冷杉属（*Abies*）隶属裸子植物门松柏纲松杉目松科（陈旭，2013），是北半球阴暗针叶林的优势种和建群种，全球共有 52 种 1 亚种 12 变种，由于该属植物对生长环境条件要

基金项目: 国家自然科学基金(31560068); 科技基础资源调查专项“中国西南地区极小种群野生植物调查与种质保存(2017FY100100)”; 广西自然科学基金(2013GXNSFAA019079); 广西喀斯特植物保育与恢复生态学重点实验室开放基金(17-259-23); 广西植物功能物质研究与利用重点实验室资助项目(ZRJJ2015-8)[Supported by the National Natural Science Foundation of China (31560068); Science &Technology Basic Resources Investigation Program of China: “Survey and Germplasm Conservation of Plant Species with Extremely Small Populations in South-west China (2017FY100100)”; Guangxi Natural Science Foundation (2013GXNSFAA019079); Fund of Guangxi Key Laboratory of Plant Conservation and Restoration Ecology in Karst Terrain(17-259-23); Found of Guangxi Key Laboratory of Functional Phytochemicals Research and Utilization (ZRJJ2015-8)]。

作者简介: 段云博(1991-)，男，河南林州人，硕士，研究实习员，主要从事植物保护与传粉生物学研究，(E-mail)yunboduan@126.com。

***通信作者:** 胡兴华，博士，副研究员，主要从事植物繁殖生态学与保护生物学研究，(E-mail)huxh773@163.com。

求严格以及第四纪冰川的影响，孑遗和特有现象十分突出（向小果等，2006）。资源冷杉（*A. ziyuanensis*）为上世纪 70 年代末发现的松科冷杉属新种（傅立国等，1980），是我国特有珍稀树种，局限分布于广西资源县银竹老山和湖南新宁县舜皇山等地（宁世江和唐润琴，2005），在《国家重点保护野生植物名录》中被列为一级保护植物（苏何玲和唐绍清，2004；张玉荣，2009）。元宝山冷杉（*A. yuanbaoshanensis*）为松科冷杉属常绿针叶乔木，是首批国家一级保护濒危植物（傅立国，1992），全球仅分布于广西融水县元宝山，被誉为研究我国第四纪冰川时期植物区系与气候变迁的“植物活化石”（于永福，1999）。资源冷杉和元宝山冷杉均为古老的松科树种，具有巨大的研究价值。

针叶精油是以自然界中松针植物的新鲜叶片为原料，经水蒸气蒸馏法、压榨法或溶剂萃取法制取的一类能被嗅觉嗅出气味或味觉品出香味的天然化合物，一般呈无色或淡黄色液体（郝金伟等，2018），具有抗氧化（Redzynia et al., 2009; Gupta et al., 2011; Dall'Acqua et al., 2012; Tümen et al., 2017）、抗菌（Lee & Hong, 2009; 胡文杰和高捍东，2014；尹有干，2014）、抗病毒（王杰等，2015）、抗肿瘤（Yang et al., 2008a, 2011；Lavoie et al., 2012；Wang et al., 2012）、抗癌（OuYang et al., 2011; Chen et al., 2014; Ren et al., 2018; Qiu et al., 2018）、降血糖（Joo et al., 2013）和消炎止痛（Yang et al., 2008b, 2010; Xia et al., 2012; 郝金伟等，2018）的功能。有学者研究表明，松针精油对松墨天牛（*Monochamus alternatus*）具有诱集作用且效果显著（刘桂林等，2015）。还有报道称针叶精油天然提取物广泛应用于制作药品、香精、香料和化妆品等（刘晓庚和陈梅梅，2003；陈英等，2012）。有学者利用冷杉精油测定对不同细菌的抑菌效果，发现效果显著，认为冷杉针叶精油除可作为香料添加剂外，还是非常好的天然抑菌剂，可以直接作为油性抑菌剂应用（韩书昌等，1991；樊金拴等，1998）。

针叶精油的广泛用途已被大量证实，冷杉作为针叶树主要组成类群之一，其针叶精油亦报道具有医学和香料等方面重要使用价值。不过，植物精油混合了多种结构和功能各异的化学物质，为充分挖掘植物精油的利用价值，并实现安全使用，非常有必要对植物精油进行精确的化学成分分析。虽然国内外许多学者对针叶精油的化学成分做了大量研究，但资源冷杉和元宝山冷杉针叶精油的化学成分尚未得到分析。本文利用水蒸气蒸馏法提取资源冷杉和元宝山冷杉针叶精油，并采用 GC-MS 检测两种精油的化学成分，经进一步对比分析来明确此两种精油的化学成分，为其深入开发利用奠定重要基础。

1 材料和方法

1.1 样品采集

资源冷杉和元宝山冷杉针叶于 2016 年 10 月分别采自广西资源县银竹老山资源冷杉国家级自然保护区（110.56°E，26.25°N）和广西融水县元宝山国家级自然保护区（109.17°E，25.40°N）。采样时，分别选取 3 株树龄为 120 a 左右的冷杉植株采集针叶样品，样品放入泡沫冰盒内，以冰袋保鲜，当日运回实验室制样。

1.2 针叶精油的提取

按照胡文杰和高捍东（2014）的方法并在其基础上进行适当优化和改进。把新鲜针叶样品剪碎，称取 250 g 置于 1 000 mL 圆底烧瓶中，加入 500 mL 蒸馏水，连接精油提取蒸馏装置，蒸馏提取 3 h，静置后油水分层，所得针叶精油为淡黄色油状物，用乙醚（分析纯）溶解后，再用无水硫酸钠（分析纯）干燥，密封后避光冷藏备用。

1.3 分析样品的制备

将资源冷杉各样品的针叶精油用移液枪等量吸取后混合均匀，作为 GC-MS 检测的待测样品；按同一方法制备元宝山冷杉的待测样品。

1.4 实验仪器

GC-MS 分析仪（7890A-5975C 型，美国 Agilent 公司）。

1.5 针叶精油的气相色谱与质谱分析

GC 条件：色谱柱为弹性石英毛细管柱 HP-5MS（30 m×0.25 mm×0.25 μm）。升温程序：初始温度为 40 ℃，保温 3 min 后以 5 ℃•min^{-1} 升温到 160 ℃，并保持 3 min，再以 10 ℃•min^{-1} 升温到 240 ℃，保温 3 min。载气为高纯度氦气（99.999 %），载气流量为 1.0 mL•min^{-1}，进样量为 2.0 μL。

MS 条件：电子电离方式，灯丝电流为 0.6 mA，电子能 70 eV，离子源温度 230 ℃，接口温度 280 ℃，四级杆温度 150 ℃，质量扫描范围 *m/z* 为 35~450，溶剂延迟时间 4 min。

与 Nist 标准谱库对照选择相似度大于 80.00%的结果并结合文献检索以及人工解析等方法，鉴定针叶精油的各种有效成分，采用峰面积归一化法计算各成分的相对含量（%），将相对含量＞1.00 %的物质视为主要成分。

1.6 统计分析

采用 Jaccard 法比较资源冷杉和元宝山冷杉针叶精油挥发性物质的相似性，利用 SPSS21.0（IBM, Chicago, USA）进行数据计算与分析。

Jaccard 相似性系数（q）$=c/(a+b-c)$

上式中 q 为相似性系数（当 $0 \leq q \leq 0.25$ 时，两种冷杉精油挥发性物质极不相似；当 $0.25 < q \leq 0.50$ 时，中等不相似；当 $0.50 < q \leq 0.75$ 时，中等相似；当 $0.75 < q \leq 1.00$ 时，极相似）；c 为两种冷杉精油共有挥发性物质种类；a 和 b 分别为两种冷杉挥发性物质种类。

2 结果与分析

2.1 资源冷杉和元宝山冷杉针叶精油提取率

经水蒸气蒸馏法提取，资源冷杉和元宝山冷杉精油提取率分别为 0.87%和 1.07%（表 1），两种冷杉的精油提取率均较低。

表 1 资源冷杉和元宝山冷杉针叶精油提取率

Table1 Extraction rate of essential oil of needles from *A. ziyuanensis* and *A. yuanbaoshanensis*

树种 Species	针叶质量 Needles quality (g)	精油质量 Essential oil quality (g)	提取率 Extraction rate (%)
资源冷杉 *A. ziyuanensis*	250.00	2.17	0.87
元宝山冷杉 *A. yuanbaoshanensis*	250.00	2.68	1.07

2.2 资源冷杉和元宝山冷杉针叶精油 GC-MS 分析

在 GC-MS 检测中，两种冷杉的精油化学物质总离子流图基本相似，谱峰集中出现于 3 个时间段，即第 4 至 11 分钟、第 18 至 23 分钟和第 25 至 26 分钟，其中 80%以上的谱峰出现在前两个时间段（图 1）。经检索分析，资源冷杉针叶精油共鉴定出 21 种化学物质，其中含量最高的化学成分是左旋 a-蒎烯（32.39%）；而元宝山冷杉针叶精油共鉴定出 22 种化学物质，其中含量最高的为 β-侧柏烯（17.78 %）。

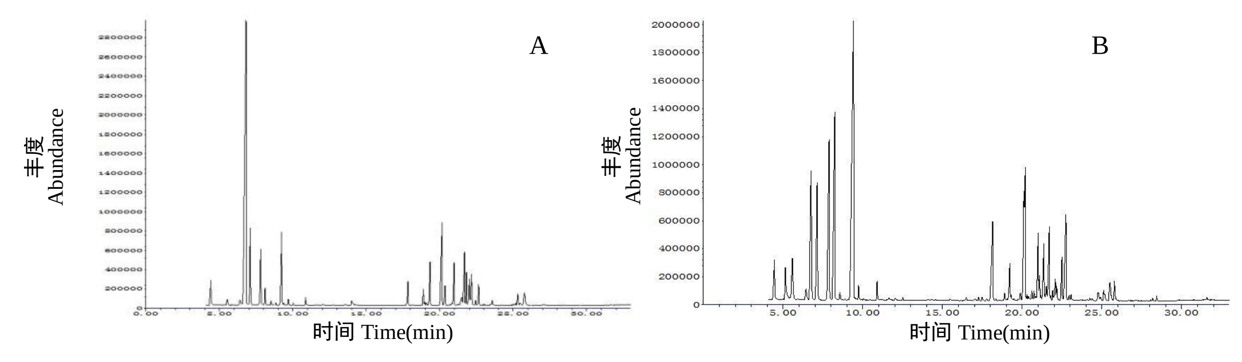


图 1 资源冷杉（**A**）和元宝山冷杉（**B**）针叶精油总离子流图

Fig. 1 Total current of essential oil of needles from *A. ziyuanensis* (**A**) and *A. yuanbaoshanensis* (**B**)

图 1 资源冷杉（**A**）和元宝山冷杉（**B**）针叶精油总离子流图

Fig. 1 Total current of essential oil of needles from *A. ziyuanensis* (**A**) and *A. yuanbaoshanensis* (**B**)

表 2 资源冷杉和元宝山冷杉针叶精油化学物质种类及含量

Table 2 Species and contents of chemical substances in essential oil of needles from *A. ziyuanensis* and *A. yuanbaoshanensis*

编号 No.	化合物 Compounds	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	资源冷杉 *A. ziyuanensis* (%)	元宝山冷杉 *A. yuanbaoshanensis* (%)
1	叶醇 Leaf alcohol	$C_6H_{12}O$	100	—	2.72±0.18
2	甲氧基乙醛 Methoxyacetaldehyde	$C_3H_6O_2$	74	2.57±0.10	—
3	2,3-二甲基-降冰片烯(1R,4S)-2,3-Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene	C_9H_{14}	122	0.63±0.15	4.29±0.60
4	三环萜 Tricyclene	$C_{10}H_{16}$	136	0.74±0.16	0.96±0.13
5	左旋 a-蒎烯(1S)-a-Pinene	$C_{10}H_{16}$	136	32.39±14.81	13.24±2.73
6	莰烯 Camphene	$C_{10}H_{16}$	136	5.97±0.52	8.44±1.42
7	β-蒎烯 β-Pinene	$C_{10}H_{16}$	136	4.58±2.00	14.19±1.97
8	β-侧柏烯 β-Thujene	$C_{10}H_{16}$	136	1.82±0.47	17.78±5.30
9	a-水芹烯 a-Phellandrene	$C_{10}H_{16}$	136	—	0.38±0.04
10	D-柠檬烯 D-Limonene	$C_{10}H_{16}$	136	5.26±2.65	—
11	罗勒烯 Ocimene	$C_{10}H_{16}$	136	0.61±0.11	0.76±0.07
12	异松油烯 Terpinolene	$C_{10}H_{16}$	136	0.53±0.18	0.95±0.09
13	a-松油醇 a-Terpineol	$C_{10}H_{18}O$	154	0.75±0.26	—
14	a-荜澄茄油烯 a-Cubebene	$C_{15}H_{24}$	204	0.16±0.09	0.33±0.14
15	a-蒎烯 a-Pinene	$C_{15}H_{24}$	204	1.43±1.23	—
16	β-榄香烯 β-Elemene	$C_{15}H_{24}$	204	0.44±0.26	0.34±0.14
17	1-石竹烯 l-Caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	204	16.74±8.19	9.73±1.62
18	右旋大根香叶烯 Germacrene D	$C_{15}H_{24}$	204	—	0.68±0.01
19	a-石竹烯 a-Caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	204	5.58±3.34	5.08±0.50
20	d-杜松烯 d-Cadinene	$C_{15}H_{24}$	204	4.48±3.45	7.95±3.82
21	1,2,4a,5,6,8a-六氢-1-异丙基-4,7-二甲基萘 1,2,4a,5,6,8a-Hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-naphthalene	$C_{15}H_{24}$	204	—	1.08±0.38
22	荜澄茄油烯 Cubebene	$C_{15}H_{24}$	204	8.29±2.38	5.49±2.91
23	a-芹子烯 a-Selinene	$C_{15}H_{24}$	204	2.14±1.37	—
24	a-依兰油烯 a-Muurolene	$C_{15}H_{24}$	204	—	1.07±0.27
25	a-法尼烯 a-Farnesene	$C_{15}H_{24}$	204	3.45±1.78	—
26	g-杜松烯 g-Cadinene	$C_{15}H_{24}$	204	1.44±1.14	2.66±0.77
27	1,2,3,4,4a,7-六氢-1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-萘 1,2,3,4,4a,7-Hexahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-naphthalene	$C_{15}H_{24}$	204	—	0.22±0.06
28	(1 à,4a à,8a à)-1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢-7-甲基-4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-石脑油精(1 à,4a à,8a à)-1,2,3,4,4a,5,6,8a-Octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-naphthalene	$C_{15}H_{24}$	204	—	1.65±1.04

注：表中数据为平均值±标准差，“—”代表未检出。下同。

Note: Data in the table are mean ±standard deviation, “—” not detected. The same below.

2.3 资源冷杉和元宝山冷杉共有的针叶精油成分

两种冷杉针叶精油中，有 2,3-二甲基-降冰片烯、三环萜、左旋 a-蒎烯、莰烯和 β-蒎烯等 15 种共有成分，其中，共有成分含量分别占资源冷杉和元宝山冷杉精油总量的 84.40 % 和 92.19 %（表 3）。

表 3 资源冷杉和元宝山冷杉共有的针叶精油成分

Table3 Common ingredients of essential oil of needles from *A. ziyuanensis* and *A. yuanbaoshanensis*

编号 No.	化合物 Compounds	资源冷杉 *A. ziyuanensis* (%)	元宝山冷杉 *A. yuanbaoshanensis* (%)
1	2,3-二甲基-降冰片烯(1R,4S)-2,3-Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene	0.63±0.15	4.29±0.60
2	三环萜 Tricyclene	0.74±0.16	0.96±0.13
3	左旋 a-蒎烯(1S)-a-Pinene	32.39±14.81	13.24±2.73
4	莰烯 Camphene	5.97±0.52	8.44±1.42
5	β-蒎烯 β-Pinene	4.58±2.00	14.19±1.97
6	β-侧柏烯 β-Thujene	1.82±0.47	17.78±5.30
7	罗勒烯 Ocimene	0.61±0.11	0.76±0.07
8	异松油烯 Terpinolene	0.53±0.18	0.95±0.09
9	a-荜澄茄油烯 a-Cubebene	0.16±0.09	0.33±0.14
10	β-榄香烯 β-Elemene	0.44±0.26	0.34±0.14
11	1-石竹烯 l-Caryophyllene	16.74±8.19	9.73±1.62
12	a-石竹烯 a-Caryophyllene	5.58±3.34	5.08±0.50
13	d-杜松烯 d-Cadinene	4.48±3.45	7.95±3.82
14	荜澄茄油烯 Cubebene	8.29±2.38	5.49±2.91
15	g-杜松烯 g-Cadinene	1.44±1.14	2.66±0.77
总含量 Total content		84.40	92.19

2.4 资源冷杉和元宝山冷杉独有的针叶精油成分

资源冷杉针叶精油中，存在甲氧基乙醛、D-柠檬烯和 a-松油醇等 6 种独有成分，这些化学物质在元宝山冷杉针叶精油中没有鉴定出，且它们占资源冷杉针叶精油的 15.60 %；而元宝山冷杉针叶精油中有叶醇、a-水芹烯和右旋大根香叶烯等 7 种化学物质在资源冷杉针叶精油中不存在，它们占元宝山冷杉针叶精油的 7.80 %（表 4）。

表 4 资源冷杉和元宝山冷杉独有的针叶精油成分

Table4 Specific ingredients of essential oil of needles from *A. ziyuanensis* and *A. yuanbaoshanensis*

编号 No.	化合物 Compounds	资源冷杉 *A. ziyuanensis* (%)	元宝山冷杉 *A. yuanbaoshanensis* (%)
1	叶醇 Leaf alcohol	—	2.72±0.18
2	a-水芹烯 a-Phellandrene	—	0.38±0.04
3	右旋大根香叶烯 Germacrene D	—	0.68±0.01
4	1,2,4a,5,6,8a-六氢-1-异丙基-4,7-二甲基萘 1,2,4a,5,6,8a-Hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-naphthalene	—	1.08±0.38
5	a-依兰油烯 a-Muurolene	—	1.07±0.27
6	1,2,3,4,4a,7-六氢-1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-萘 1,2,3,4,4a,7-Hexahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-naphthalene	—	0.22±0.06
7	(1à,4aà,8aà)-1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢-7-甲基-4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-石脑油精(1à,4aà,8aà)-1,2,3,4,4a,5,6,8a-Octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-naphthalene	—	1.65±1.04
8	甲氧基乙醛 Methoxyacetaldehyde	2.57±0.10	—
9	D-柠檬烯 D-Limonene	5.26±2.65	—
10	a-松油醇 a-Terpineol	0.75±0.26	—
11	a-蒎烯 a-Pinene	1.43±1.23	—
12	a-芹子烯 a-Selinene	2.14±1.37	—

13	a-法尼烯 a-Farnesene	3.45±1.78	—
总含量 Total content		15.60	7.80

2.5 资源冷杉和元宝山冷杉针叶精油各类化学组分

资源冷杉针叶精油主要由烯烃类、醛类、醇类和萜类四大类组成，其中烯烃类物质含量最多，达到 95.94 %，醛类物质为 2.57 %，醇类物质为 0.75 %，萜类物质为 0.74 %；元宝山冷杉针叶精油主要由烯烃类、醇类、萘类和萜类四大类组成，其中烯烃类物质含量也最多，为 95.02 %，醇类物质为 2.72 %，萘类物质为 1.30 %，萜类物质为 0.96 %（图 2）。

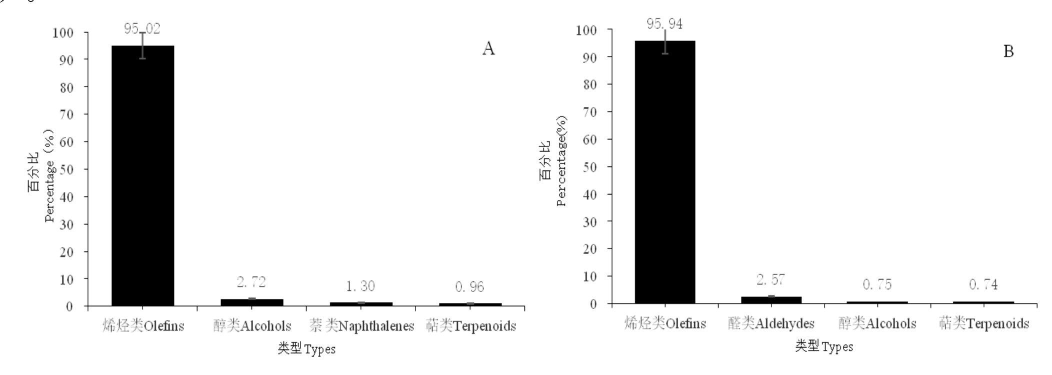


图 2 资源冷杉（**A**）与元宝山冷杉（**B**）针叶精油化学组分

Fig. 2 Chemical compositions of essential oil of needles from *A. ziyuanensis* (**A**) and *A. yuanbaoshanensis* (**B**)

2.6 资源冷杉与元宝山冷杉针叶精油挥发性物质成分的相似性

由表 5 可知，资源冷杉与元宝山冷杉针叶精油总挥发性物质成分相似性系数 q=0.54，为中等相似；烯烃类物质成分相似性系数 q=0.64，也为中等相似；而萜类物质成分相似性系数 q=1.00，达到极相似水平。

表 5 资源冷杉与元宝山冷杉针叶精油挥发性物质成分的相似性

Table5 Similarity of volatile constituents of essential oil of needles from *A. ziyuanensis* and *A. yuanbaoshanensis*

项目 Item	类别 Types					
	总挥发物 Total	烯烃类 Olefins	醇类 Alcohols	醛类 Aldehydes	萘类 Naphthalenes	萜类 Terpenoids
相似性系数 Similarity coefficient	0.54	0.64	0.00	0.00	0.00	1.00

3 讨论与结论

3.1 精油含量的变化

针叶精油的提取方法有超临界 CO_2 流体萃取法（程满环和兰艳素，2016）和水蒸气蒸馏法（岳金方等，2018）等，不同的提取方法对针叶精油的含量有一定影响。国内曾经有学者对巴山冷杉（*Abies fargesii*）和秦岭冷杉（*Abies chensiensis*）的枝叶精油进行研究，结果两种冷杉枝叶的精油含量分别为 1.84 %和 1.74 %，且在该项研究中发现两种冷杉枝叶精油含量均随叶龄的增大而增加，随枝龄的增大而减少（樊金拴，1998）；也有学者提出同一生长期内巴山冷杉黄叶的精油含量远远大于绿叶（李国胜，2005）；同时根据文献记载前人在对巴山冷杉的研究中表明，三年生针叶和枝条精油含量最高且相互之间差异显著，同一树龄的冷杉针叶精油含量远远高于枝条（伍艳梅和樊金拴，2006a, 2006b）；而在

本研究中资源冷杉和元宝山冷杉的针叶精油提取率分别为 0.87 %和 1.07 %，与巴山冷杉和秦岭冷杉相比精油含量较少，本文中资源冷杉和元宝山冷杉所处纬度相比于其它冷杉较低，几乎处于冷杉属植物存活的极限纬度，认为生长纬度的高低也可能是精油含量变化的因素之一。

3.2 精油组成成分的变化

据报道延边地区臭冷杉（*Abies nephrolepis*）针叶精油包含 25 种化合物，且主要成分为柠檬烯、莰烯、乙酸龙脑酯、a-蒎烯和 β-蒎烯等（徐永红等，1994），其后又有学者研究发现小兴安岭地区臭冷杉针叶精油有 63 种成分，且主要成分为醋酸龙脑酯、龙脑、a-红没药醇和柠檬烯等（任恒鑫等，2012），推测可能为地区差异所致；但又有文献记载臭冷杉枝皮精油鉴定出 21 种成分，占精油总量的 98.01 %，其中主要成分为柠檬烯（40.12 %）、a-蒎烯（14.55 %）、乙酸龙脑酯（9.73 %）和莰烯（9.31 %）等（姜子涛和李荣，1988），说明不同部位的精油所含物质成分也不同。无独有偶，有学者发现巴山冷杉针叶精油和巴山冷杉树脂挥发油的组成成分不同，针叶精油鉴定出 43 种成分，而树脂挥发油只鉴定出 29 种组分（樊金拴和王性炎，1992a, 1992b），说明同一树种但精油提取部位不同其组成成分也不同，这一观点与后人在测定臭冷杉挥发油中柠檬烯和醋酸龙脑酯的含量时观点一致（任恒鑫等，2018）。在研究黄山松（*Pinus taiwanensis*）松针挥发油时，有学者通过两种不同方法从黄山松松针挥发油鉴定出 104 种成分，其中水蒸气蒸馏法鉴定出 68 种，占挥发油总量的 91.33 %，而超临界提取法鉴定出 65 种，占挥发油总量的 72.81 %（程满环和兰艳素，2016），说明不同的精油提取方法得出的物质种类也不同。

3.3 与其他中国特有冷杉针叶精油化学成分比较

本研究中资源冷杉鉴定出 21 种化学成分，其中左旋 a-蒎烯（32.39 %）和 1-石竹烯（16.74 %）含量较大，元宝山冷杉鉴定出 22 种化学成分，其中 β-侧柏烯（17.78 %）、β-蒎烯（14.19 %）和左旋 a-蒎烯（13.24 %）含量较大。前人利用水蒸气蒸馏法提取岷江冷杉（*Abies faxoniana*）针叶精油并经 GC-MS 分析后初步鉴定出 50 种化合物，其中主要成分是柠檬烯（41.35 %）、a-蒎烯（22.31 %）和莰烯（17.87 %）等物质（黄远征等，1988），而在本研究中资源冷杉和元宝山冷杉均未检测出柠檬烯，且 a-蒎烯在元宝山冷杉中也未检测出，虽资源冷杉中检测有该物质，但含量较少，资源冷杉和元宝山冷杉虽均检测出莰烯，但含量没有岷江冷杉高。另据文献报道用水蒸气蒸馏法提取川滇冷杉（*Abies forrestii*）的针叶精油，经 GC-MS 分析鉴定出 46 种成分，由多种萜烯类化合物组成，其中含量较大的为 a-蒎烯、β-蒎烯和柠檬烯等（林文彬等，1998），而在本研究中元宝山冷杉针叶精油 β-蒎烯含量也较大。

3.4 两种冷杉针叶精油的开发价值

本研究中资源冷杉针叶精油主要分为烯烃类、醛类、醇类和萜类四大类，其中烯烃类物质含量最多，达到 95.94 %；元宝山冷杉针叶精油主要分为烯烃类、醇类、萘类和萜类四大类，其中也为烯烃类物质含量最多，达到 95.02 %。前人研究表明 β-蒎烯是合成香料的重要原料，在工业上最主要的作用是热裂解制备高纯度月桂烯（付玉嫔等，2008；徐丽珊等，2016）；还有研究表明 1-石竹烯可以用于食用香精的调配，如丁香、胡椒等，而且对皮肤炎症及消化系统溃疡有较好疗效，此外还具有一定平喘作用，是治疗老年人慢性支气管炎的有效成分之一（张兰胜等，2009）；有文献记载莰烯经常被用作有机合成原料，可以合成樟脑、香料、硫氰酸和农药等，而且在分析化学中也被用作化学试剂（岳金方等，2018）；据报道 a-石竹烯已经作为国家允许的食用香料并且目前主要用于配置精油仿制品和定香剂等产品（胡文杰等，2017）；而且在两种冷杉中 β-蒎烯、1-石竹烯、莰烯和 a-石竹烯的含量均较高，故推测该两种冷杉针叶将有较大利用率。有学者指出异松油烯经常被用作进行光加成反应生成单萜化合物的原料，且应用效果显著（岳金方等，2016），虽在两种冷杉中异松油烯的含量较低，但其应用前景十分大，故本文认为会有非常高的应用价值。国外有人研究表明 a-依兰油烯既可以制作香料同时又可以当做药用成分（Larsen, 1998）；有文献记载叶醇具有强烈的新鲜叶草香气，可以用于合成香料，并且属于清香型名贵香料（岳金方等，2018），虽仅于元宝山冷杉针叶精油中发现 a-依兰油烯和叶醇，但含量可观，本文推测将有较高利用价值。有学者研究表明 a-松油醇在工业中不仅可以制作香精，甚至还可以当做医药、农药、肥皂和塑料等产品的原材料（岳金方等，2016），且有资料表明用 a-松油醇制成的气雾剂用于空气消毒杀菌，平喘作用较强，而且对豚鼠气管

平滑肌松弛作用也强于艾叶油，并且临床效果显著（曾明等，2007）；前人研究指出 a-蒎烯具有非常好的生物学活性以及独特的反应多样性，是合成樟脑、冰片、松油醇、香料和树脂等化工产品的重要原材料，甚至还具有抗肿瘤活性、抗炎和抑菌等作用（Wang et al., 2013; 廖圣良等，2014；Zhang et al., 2014），虽仅在资源冷杉针叶精油发现 a-松油醇和 a-蒎烯，并且含量也不多，但两种成分在工业和医学领域都具有十分重要的作用，故本文认为将具有较大开发利用价值。综上所述，资源冷杉和元宝山冷杉的针叶精油虽然含有利用价值较大的的化学成分，但可从其它冷杉中提取到相同或相似的替代品，有鉴于此，笔者建议不应盲目开发利用这两种冷杉的精油资源，而是要加强这两种冷杉的种质资源保护，研究其种群恢复的方法，以促进它们尽早脱离濒危状态。

本文通过用水蒸气蒸馏和 GC-MS 联用仪分析后，资源冷杉针叶精油鉴定出 21 种化合物，元宝山冷杉针叶精油鉴定出 22 种化合物，两种冷杉针叶精油共有成分为 15 种化合物。两种冷杉共有成分中 β-蒎烯、1-石竹烯、莰烯、a-石竹烯和异松油烯具有较高开发利用价值；而非共有成分方面，资源冷杉中 a-松油醇和 a-蒎烯以及元宝山冷杉中 a-依兰油烯和叶醇均具有较大开发利用价值。

参考文献：

CHEN WQ, XU B, MAO JW, et al., 2014. Inhibitory effects of α-pinene on hepatoma carcinoma cell proliferation[J]. Asian Pac J Cancer Prev, 15(7), 3293-3297.

CHEN X, 2013. Studies on the chemical constituents and biological activities of *Abies fargesii*[D]. Wuhan: Huazhong University Science Technology. [陈旭, 2013. 巴山冷杉化学成分及生物活性研究[D]. 武汉：华中科技大学.]

CHEN Y, LIU CG, ZHAO YZ, et al., 2012. Advances in functional components of pine needles and its application[J]. J Anhui Agr Sci, 40(10): 5994-5996. [陈英, 刘成国, 赵毓芝, 等, 2012. 松针功能性成分及应用研究进展[J]. 安徽农业科学, 40(10): 5994-5996.]

CHENG MH, LAN YS, 2016. Extraction of volatile oil from *Pinus taiwanensis* by supercritical CO_2 fluid extraction and steam distillation and its GC-MS analysis[J]. J Chin Med Mat, 39(10): 2256-2260. [程满环, 兰艳素, 2016. 超临界 CO_2 流体萃取法与水蒸气蒸馏法提取黄山松松针挥发油及其 GC-MS 分析[J]. 中药材, 39(10): 2256-2260.]

DALL'ACQUA S, MINESSO P, SHRESTHA BB, et al., 2012. Phytochemical and antioxidant-related investigations on bark of *Abies spectabilis* (D. Don) Spach. from nepal[J]. Molecules, 17(2): 1686-1697.

FAN JS, LI XM, CAO YM, et al., 1998. On the inhibiting-germ-inhibitingerm action of essential oil from Farges Fir[J]. J NW For Coll, 13(3): 50-55. [樊金拴, 李晓明, 曹玉美, 等, 1998. 巴山冷杉精油抑菌作用研究[J]. 西北林学院学报, 13(3): 50-55.]

FAN JS, WANG XY, 1992a. A study on chemical constituents of volatile oil in the resin from *Abies fargesii*[J]. Acta Bot Boreal-Occident Sin, 12(4): 322-326. [樊金拴, 王性炎, 1992a. 巴山冷杉树脂中挥发油化学成分的研究[J]. 西北植物学报, 12(4): 322-326.]

FAN JS, WANG XY, 1992b. A study on chemical constituents of essential oil from *Abies fargesii* Franch. leaves[J]. J Wuhan Bot Res, 10(2): 163-168. [樊金拴, 王性炎, 1992b. 巴山冷杉针叶精油化学成分的研究[J]. 武汉植物学研究, 10(2): 163-168.]

FAN JS, 1998. Comparision analysis on essential oils of *Abies fargesii* and *A. chinensis*[J]. J NWFor Coll, 13(3): 42-44. [樊金拴, 1998. 巴山冷杉和秦岭冷杉精油比较分析[J]. 西北林学院学报, 13(3): 42-44.]

FU LG, LÜ YJ, MO XL, 1980. The genus *Abies* discovered for the first time in Guangxi and Hunan[J]. Acta Phytotax Sin, 18(2): 205-210. [傅立国, 吕庸浚, 莫新礼, 1980. 冷杉属植物在广西与湖南首次发现[J]. 植物分类学报, 18(2): 205-210.]

FU LG, 1992. The Red Data Book of Plant in P.R.C(1st Volume)[M]. Beijing: Science Press：60-61. [傅立国, 1992. 中国植物红皮书(第一册)[M]. 北京: 科学出版社: 60-61.]

FU YP, LI SG, GENG SX, et al., 2008. Chemical characteristics of high β-Pinene content *Pinus kesiya var langbianensis*[J]. Amino Acids Biotic Resour, 30(4): 29-33. [付玉嫔, 李思广, 耿树香, 等, 2008. 高 β-蒎烯含量思茅松松脂化学特征[J]. 氨基酸和生物资源, 30(4): 29-33.]

GUPTA D, BHARDWAJ R, GUPTA RK, 2011. In vitro antioxidant activity of extracts from the leaves of *Abies Pindrow* Royle[J]. Afr J Trad Compl Altern Med, 8(4): 391-397.

HAN SC, ZHAO HZ, WU X R, et al., 1991. Bacteriostatic test of fir pine needle oil[J]. Quart For By-Prod Spec Chin, (2): 1-3+32. [韩书昌, 赵慧正, 吴宪瑞, 等, 1991. 冷杉松针油的抑菌试验[J]. 中国林副特产, (2): 1-3+32.]

HAO JW, ZHANG GF, RONG JR, et al., 2018. Research progress on extraction and exploitation of pine needle oil[J]. J Food Saf Qual, 9(23): 6118-6123. [郝金伟, 张国锋, 容井容, 等, 2018. 松针精油的提取及开发利用的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 9(23): 6118-6123.]

HU WJ, GAO HD, 2014. Chemical components of volatile oil from the leaves of *Pseudolarix amabilis* using GC-MS[J]. J Zhejiang Agric For Univ, 31(4): 654-657. [胡文杰, 高捍东, 2014. 金钱松叶片挥发油成分的 GC-MS 分析[J]. 浙江农林大学学报, 31(4): 654-657.]

HU WJ, LUO H, ZOU LH, et al., 2017. Chemical components and antioxidant activity of volatile oil from pine needles of *Cedrus deodara*[J]. Bull Bot Res, 37(4): 621-627. [胡文杰, 罗辉, 邹林海, 等, 2017. 雪松松针挥发油化学成分及抗氧化活性研究[J]. 植物研究, 37(4): 621-627.]

HUANG YZ, WEN MZ, XIAO SC, et al., 1988. The chemical components of essential oil from *Abies faxoniana*[J]. Acta Bot Yunnan, 10(1): 109-112. [黄远征, 温鸣章, 肖顺昌, 等, 1988. 岷江冷杉精油的化学成分[J]. 云南植物研究, 10(1): 109-112.]

JIANG ZT, LI R, 1988. Study on chemical constituents of the essential oil from Branches and skins of *Abies nephrolepis* Maxim[J]. Chem Ind For Prod, 8(4): 53-57. [姜子涛, 李荣, 1988. 臭冷杉(*Abies nephrolepis* Maxim)枝皮精油化学成分研究[J]. 林产化学与工业, 8(4): 53-57.]

JOO HE, LEE HJ, SOHN EJ, et al., 2013. Anti-diabetic potential of the essential oil of pinus koraiensis leaves toward streptozotocin-treated mice and HIT-T15 pancreatic β cells[J]. Biosci Biotechnol Biochem, 77(10): 1997-2001.

LARSEN TO, 1998. Volatile flavour production by *Penicillium caseifulvum*[J]. Int Dairy J, 8: 883-887.

LAVOIE S, LEGAULT J, GAUTHIER C, et al., 2012. Abibalsamins A and B, two new tetraterpenoids from *Abies balsamea* Oleoresin[J]. Org Lett, 14(6): 1504-1507.

LEE JH, HONG SK, 2009. Comparative analysis of chemical compositions and antimicrobial activities of essential oils from *Abies holophylla* and *Abies koreana*[J]. J Microbiol Biotechnol, 19(4): 372-377.

LI GS, 2005. The research on chemical composition of branches and leaves of *Abies fargesii* Franch[D]. Yangling: Northwest Agric Forestry University. [李国胜, 2005. 巴山冷杉枝叶化学成分研究[D]. 杨凌：西北农林科技大学.]

LIAO SL, SHANG SB, SI HY, et al., 2014. Progress on addition reactions of turpentine oil[J]. Chem Ind Eng Prog, 33(7): 1856-1863. [廖圣良, 商士斌, 司红燕, 等, 2014. 松节油加成反应的研究进展[J]. 化工进展, 33(7): 1856-1863.]

LIN WB, ZHANG WL, LU BY, et al., 1998. Study on chemical constituents of the essential oil from leaves of *Abies forrestii* C.C. Rogers[J]. J Trop Subtrop Bot, 6(1): 65-67. [林文彬, 张文莲, 陆碧瑶, 等, 1998. 川滇冷杉叶精油化学成分研究[J]. 热带亚热带植物学报, 6(1): 65-67.]

LIU GL, ZHENG FQ, DAI LC, et al., 2015. Extraction of essential oil from pine needles and its trapping effect on *Monochamus alternatus*[J]. J Huizhou Univ, 35(6): 14-19. [刘桂林, 郑付芹, 戴霖昌, 等, 2015. 松针精油的提取及其对松墨天牛的诱集效果[J]. 惠州学院学报, 35(6): 14-19.]

LIU XG, CHEN MM, 2003. Utilization of pine needles in China[J]. J Chem Ind For Prod, 37(4): 29-34. [刘晓庚, 陈梅梅, 2003. 我国松针的开发利用研究及进展[J]. 林产化工通讯, 37(4): 29-34.]

NING SJ, TANG RQ, 2005. A preliminary study on degenerate mechanism of the population of *Abies ziyuanensis* in Yinzhulaoshan, Guangxi[J]. Guihaia, 25(4): 289-294. [宁世江, 唐润琴, 2005. 广西银竹老山资源冷杉种群退化机制初探[J]. 广西植物, 25(4): 289-294.]

OUYANG DW, WU L, LI YL, et al., 2011. Miscellaneous terpenoid constituents of *Abies nephrolepis* and their moderate cytotoxic activities[J]. Phytochemistry, 72(17): 2197-2204.

QIU B, JIANG W, QIU WL, et al., 2018. Pine needle oil induces G2/M arrest of HepG2 cells by activating the ATM pathway[J]. Exp Ther Med, 15(2): 1975-1981.
REDZYNIA I, ZIÓLKOWSKA N, MAJZNER WR, et al., 2009. Structural investigation of biologically active phenolic compounds isolated from European tree species[J]. Molecules, 14(10): 4147-4158.
REN HX, LV YG, ZONG XM, et al., 2018. Simultaneous determation of limonene and bornyl acetate in the essential oil from *Abies nephrolepis* by GC-MS/SIM[J]. Chin Wild Plant Resour, 37(1): 41-43+50. [任恒鑫, 吕玉光, 宗希明, 等, 2018. GC-MS/SIM 法同时测定臭冷杉挥发油中柠檬烯和醋酸龙脑酯含量[J]. 中国野生植物资源, 37(1): 41-43+50.]
REN HX, SU R, ZHANG ST, et al., 2012. Analysis on essential oil from needles of *Abies nephrolepis* by GC-MS combining with chemometric resolution method[J]. Chin Traditional Herb Drugs, 43(8): 1499-1502. [任恒鑫, 苏瑞, 张舒婷, 等, 2012. GC-MS 结合化学计量学解析法分析臭冷杉针叶挥发油成分[J]. 中草药, 43(8): 1499-1502.]
REN P, REN X, CHENG L, et al., 2018. Frankincense, pine needle and geranium essential oils suppress tumor progression through the regulation of the AMPK/mTOR pathway in breast cancer[J]. Oncol Rep, 39(1): 129-137.
SU HL, TANG SQ, 2004. Genetic diversity of the endangered plant *Abies ziyuanensis* in two populations[J]. Guihaia, 24(5): 414-417. [苏何玲, 唐绍清, 2004. 濒危植物资源冷杉遗传多样性研究[J]. 广西植物, 24(5): 414-417.]
TÜMEN İ, AKKOL EK , TASTAN H, et al., 2017. Research on the antioxidant, wound healing, and anti-inflammatory activities and the phytochemical composition of maritime pine (*Pinus pinaster* Ait)[J]. J Ethnopharmacol, 211: 235-246.
WANG GR, LI YL, ZHANG WD, et al., 2012. Cytotoxic terpenes from *Abies sibirica*[J]. Chin Chem Lett, 23(11): 1251-1253.
WANG J, ZHANG WB, MOU J, et al., 2015. The effective of pine on the expression of TLR3, TLR4 of respiratory syncytial virus infection in mice[J]. World Chin Med, 10(1): 86-88. [王杰, 张文斌, 牟界, 等, 2015. 松针对呼吸道合胞病毒感染小鼠肺组织 TLR3、TLR4 表达的影响[J]. 世界中医药, 10(1): 86-88.]
WANG J, ZHAO ZD, WU BL, et al., 2013. Review on isomerization of the major monoterpenes in turpentine[J]. Chem Ind For Prod, 33(2): 144-150.
WU YM, FAN JS, 2006a. Compares of volatile oil content in leaves and branches of *Abies fargesii* Franch under different conditions[J]. Acta Agric Boreal-occidental Sin, 15(4): 170-172. [伍艳梅, 樊金拴, 2006a. 不同条件巴山冷杉枝叶精油含量比较[J]. 西北农业学报, 15(4): 170-172.]
WU YM, FAN JS, 2006b. Study on the content of essential oil of *Abies fargesii* Franch in Minshan area[J]. Shaanxi J Agric Sci, (3): 25-26+86. [伍艳梅, 樊金拴, 2006b. 岷山地区巴山冷杉精油含量研究[J]. 陕西农业科学, (3): 25-26+86.]
XIA JH, ZHANG SD, LI YL, et al., 2012. Sesquiterpenoids and triterpenoids from *Abies holophylla* and their bioactivities[J]. Phytochemistry, 74: 178-184.
XIANG XG, CAO M, ZHOU ZK, 2006. Fossil history and modern distribution of the genus *Abies* (Pinaceae)[J]. Acta Bot Yunnan, 28(5): 439-452. [向小果, 曹明, 周浙昆, 2006. 松科冷杉属植物的化石历史和现代分布[J]. 云南植物研究, 28(5): 439-452.]
XU LS, ZHANG YJ, LIN Y, et al., 2016. GC-MS analysis of volatile oils from the pine needles of *Pinus taiwanensis* and comparison with *Pinus elliottii*[J]. J Zhejiang Norm Univ (Nat Sci Ed), 39(2): 187-192. [徐丽珊, 张姚杰, 林颖, 等, 2016. 黄山松松针挥发油提取、GC-MS 分析及与湿地松挥发油的比较[J]. 浙江师范大学学报(自然科学版), 39(2): 187-192.]
XU YH, SHEN RH, LI DH, et al., 1994. Studies on essential oil components of *Abies nephrolepis* (Trautv.) Maxim from Yanbian region[J]. J Yanbian Univ (Nat Sci Ed), 20(4): 39-42. [徐永红, 申仁花, 李东浩, 等, 1994. 延边地区臭冷杉精油化学成分的研究[J]. 延边大学学报(自然科学版), 20(4): 39-42.]
YANG XW, FENG L, LI SM, et al., 2010. Isolation, structure, and bioactivities of abiesadines A-Y, 25 new diterpenes from *Abies georgei* Orr[J]. Bioorg Med Chem, 18(2): 744-754.
YANG XW, LI SM, FENG L, et al., 2008b. Abiesanordines A-N: Fourteen new norditerpenes from *Abies georgei*[J]. Tetrahedron, 64(19): 4354-4362.

YANG XW, LI YL, LI SM, et al., 2011. Mono- and sesquiterpenoids, flavonoids, lignans, and other miscellaneous compounds of *Abies georgei*[J]. Planta Med, 77(7): 742-748.

YANG XW, ZENG HW, LIU XH, et al., 2008a. Anti-inflammatory and anti-tumour effects of *Abies georgei* extracts[J]. J Pharm Pharmacol, 60(7): 937-941.

YIN YG, 2014. Plant growth-promoting and antifungal activities of fir needle extracts[D]. Hefei: Anhui Agricultural University. [尹有干, 2014. 冷杉针叶提取物促生长作用及抑菌活性研究[D]. 合肥：安徽农业大学.]

YU YF, 1999. The plants roster on important conservation in P.R.C[J]. Plants, (5): 3-11. [于永福, 1999. 中国野生植物保护工作的里程碑-《国家重点保护野生植物名录(第一批)》[J]. 植物杂志, (5): 3-11.]

YUE JF, ZHU L, JIA S, et al., 2018. Extraction of volatile oil from *Pinus thunbergii* Parl. needles by steam distillation method and GC-MS analysis[J]. Tech Dev Chem Ind, 47(11): 37-40. [岳金方, 朱立, 贾爽, 等, 2018. 水蒸气法提取黑松松针挥发油及组分分析[J]. 化工技术与开发, 47(11): 37-40.]

YUE JF, ZHU L, XU W, et al., 2016. Pyrolysis test of *Pinus thunbergii Parl.* needles[J]. Jiangsu Agric Sci, 44(12): 309-312. [岳金方, 朱立, 徐卫, 等, 2016. 黑松松针的热解试验[J]. 江苏农业科学, 44(12): 309-312.]

ZENG M, PENG LL, ZHANG J, et al., 2007. Comparative analysis of volatile constituents in pine needles and pine bark of *Pinus tabulaeformis* by GC/MS[J]. J Gansu Lianhe Univ (Nat Sci Ed), 21(6): 45-49. [曾明, 彭兰玲, 张继, 等, 2007. 兰州油松松针与松皮挥发性成分比较分析[J]. 甘肃联合大学学报(自然科学版), 21(6): 45-49.]

ZHANG LS, DONG GP, LIU GM, 2009. Study on chemical constituents from essential oil of *Hypericum patulum*[J]. J Chin Med Mat, 32(2): 224-226. [张兰胜, 董光平, 刘光明, 2009. 芒种花挥发油化学成分研究[J]. 中药材, 32(2): 224-226.]

ZHANG YR, 2009. Studies on endangered mechanism and population conservation of *Abies ziyuanensis*[D]. Beijing: Beijing Forestry University. [张玉荣, 2009. 资源冷杉的濒危机制与种群保育研究[D]. 北京：北京林业大学.]

ZHANG Z, GUO S, LIU X, et al., 2014. Synergistic antitumor effect of α-pinene and β-pinene with paclitaxel against non-small-cell lung carcinoma (NSCLC)[J]. Drug Res, 65(4): 214-218.